

**PAT-NO:** JP401192773A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 01192773 A  
**TITLE:** **REFRACTORY** COMPOSITION

**PUBN-DATE:** August 2, 1989

**INVENTOR-INFORMATION:**

| NAME                  | COUNTRY |
|-----------------------|---------|
| PORTERFIELD, ANDREW D | N/A     |

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

| NAME               | COUNTRY |
|--------------------|---------|
| COMBUSTION ENG INC | N/A     |

**APPL-NO:** JP63301109  
**APPL-DATE:** November 30, 1988

**INT-CL (IPC):** C04B035/66

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To impart satisfactory resistance by using **refractory** particles as the principal component in a **refractory** compsn. having resistance to a molten Al alloy and incorporating synthetic fused aluminum borate-calcium fluoride aggregate as a **non-wetting agent**.

**CONSTITUTION:** This **refractory** compsn. having resistance to a molten Al alloy and capable of compacting or slurring is composed of 75-99 wt.% **refractory** particles, 1-25 wt.% **refractory** binder such as aluminate and >0.5 wt.% synthetic fused aluminum borate aggregate contg. dispersed calcium

fluoride as a **non-wetting agent**. The **non-wetting agent** is obtd. by firing 10-15% B

**COPYRIGHT: (C)1989,JPO**

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-192773

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月2日

C 04 B 35/66

A-8618-4G

審査請求 有 請求項の数 13 (全5頁)

⑭ 発明の名称 耐火組成物

⑮ 特 願 昭63-301109

⑯ 出 願 昭63(1988)11月30日

優先権主張 ⑰ 1987年12月7日 ⑱ 米国(US) ⑲ 129,213

⑳ 発 明 者 アンドリュー・ディー アメリカ合衆国カリフォルニア州 レドンドビーチ市パロン・ポーターフィール スパードスブルバード 386  
ド

㉑ 出 願 人 コンバツション・エン アメリカ合衆国コネチカット州ウインザー市 プロスペク  
デニアリング・インコ ト・ヒル・ロード 1000番  
ーポレーテッド

㉒ 代 理 人 弁理士 木村 正巳 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

耐火組成物

## 2 特許請求の範囲

1 溶融アルミニウム合金の作用に対する抵抗性を有する耐火組成物において、

(a)耐火材粒子75ないし99重量%、

(b)少なくとも耐火組成物を結合させるに十分な量の耐火性結合剤、及び

(c)溶融アルミニウムに対する非ぬれ性を耐火組成物に付与する添加剤少なくとも0.5重量%、

を含有してなり、前記添加剤が、不溶構造体内に分散するフッ化カルシウムを含有する合成融解ホウ酸アルミニウム骨材を含有してなるものであることを特徴とする、耐火組成物。

2 請求項1記載のものにおいて、前記添加剤が、酸化ホウ素10ないし50重量%、酸化アルミニウム10ないし50重量%及びフッ化カルシウム25ないし75重量%で構成されるものである、耐

火組成物。

3 請求項1記載のものにおいて、前記添加剤が、酸化ホウ素含量10ないし50重量%、酸化アルミニウム含量10ないし50重量%及びフッ化カルシウム含量25ないし75重量%を提供するに充分な相対量のホウ酸、か焼アルミナ及び螢石でなりかつ少なくとも800℃の温度において融解ホウ酸アルミニウム骨材を生成するに充分な時間焼成された配合物でなるものである、耐火組成物。

4 請求項3記載のものにおいて、か焼アルミナ及びホウ酸が、アルミナ/酸化ホウ素のモル比2/1ないし9/2を提供するに充分な相対量で配合されてなる、耐火組成物。

5 請求項3記載のものにおいて、か焼アルミナ及びホウ酸が、アルミナ約80重量%；酸化ホウ素40重量%のアルミナ/酸化ホウ素重量比を提供するに充分な相対量で配合されてなる、耐火組成物。

6 耐火組成物に溶融アルミニウムに対する非

ぬれ性を付与するための耐火組成物用添加剤として機能する添加剤組成物において、不溶構造体内に分散するフッ化ホウ素を含有する合成融解ホウ酸アルミニウム骨材を含有してなることを特徴とする、添加剤組成物。

7 請求項6記載のものにおいて、前記合成骨材が、酸化ホウ素10ないし50重量%、酸化アルミニウム10ないし50重量%及びフッ化カルシウム25ないし75重量%で構成されるものである、添加剤組成物。

8 請求項6記載のものにおいて、前記合成骨材が、酸化ホウ素含量10ないし50重量%、酸化アルミニウム含量10ないし50重量%及びフッ化カルシウム含量25ないし75重量%を提供するに充分な相対量のホウ酸、か焼アルミナ及び螢石でなりかつ少なくとも800℃の温度において融解ホウ酸アルミニウム骨材を生成するに充分な時間焼成された配合物でなるものである、添加剤組成物。

9 請求項8記載のものにおいて、か焼アルミ

ナ及びホウ酸が、アルミナ／酸化ホウ素のモル比2/1ないし9/2を提供するに充分な相対量で配合されてなる、添加剤組成物。

10 請求項8記載のものにおいて、か焼アルミナ及びホウ酸が、アルミナ約60重量%：酸化ホウ素40重量%のアルミナ／酸化ホウ素重量比を提供するに充分な相対量で配合されてなる、添加剤組成物。

11 耐火組成物に溶融アルミニウムに対する非ぬれ性を付与するための耐火組成物用添加剤として機能する添加剤組成物の製法において、

(1)酸化ホウ素含量10ないし50重量%、酸化アルミニウム含量10ないし50重量%及びフッ化カルシウム含量25ないし75重量%を提供するに充分な相対量でホウ酸、か焼アルミナ及び螢石を配合し、及び

(2)得られた配合物を少なくとも800℃の温度において融解ホウ酸アルミニウム骨材を生成するに充分な時間焼成する、

ことを特徴とする、添加剤組成物の製法。

12 請求項11記載の製法において、か焼アルミナ及びホウ酸を、アルミナ／酸化ホウ素のモル比2/1ないし9/2を提供するに充分な相対量で配合する、添加剤組成物の製法。

13 請求項11記載の製法において、か焼アルミナ及びホウ酸を、アルミナ約60重量%：酸化ホウ素40重量%のアルミナ／酸化ホウ素重量比を提供するに充分な相対量で配合する、添加剤組成物の製法。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は耐火組成物に係り、さらに詳述すれば、溶融アルミニウム合金と接触する場面での使用に特に適する特殊な耐火組成物に係る。

溶融アルミニウム合金と直接接触する耐火物(たとえば、アルミニウム溶解炉、再溶解炉、とりべ、トラフ等で使用されるもの)は、各種合金元素及び溶融物の表面に形成されたドロスによる破壊作用、侵入及び付着を受ける。

歴史的には、このような適用場面で使用されていた耐火物(主として焼成レンガ及びリン酸塩結

合モールドブル(moldable)耐火物)でも、操作温度が比較的低い値に維持されていたこと及び合金が比較的温和なものであったことにより、ある程度の期間、溶融物に耐えられるものであった。これらの耐火物に使用されていた耐火材粒子及び結合剤は他の工業用のものであり、これら物質はアルミニウムの溶解及び保持条件下での作用に対しては本質的には耐えられないものである。アルミニウム工業における操作法は常に変化しており、生産量及びより作用の強い合金に関する要求が増大し、その結果、従来の耐火物では、その許容範囲の限界に達しつつある。

溶融アルミニウム合金の作用に対する耐火物の抵抗性を改善するため、添加剤の使用に基く各種の試みがなされている。たとえば、McDonald は、米国特許第2,997,407号において、酸化ホウ素15ないし80%、酸化カルシウム5ないし50%及び酸化アルミニウム2ないし80%を含有するガラス状フリットの生成、及び該フリットを骨材に配合し、成形し、焼成することによる焼成レンガの製造を

開示している。また、Rubinらは、米国特許第3,471,308号において、これと同様の配合割合で各成分を使用するが、反応性成分によって「その場」で保護ガラス状フリットを形成させることにより上記製造方法の改善を図っている。このように、McDonald及びRubin特許は、いずれも、ガラス状物質で結合されたレンガの製造を開示している。しかしながら、耐火物内に連続するガラス相が存在することにより、耐火性が低下し、対熱衝撃抵抗性が低減する。

La Barは、米国特許第4,088,502号及び同第4,158,568号に、アルミン酸カルシウムセメントで結合されたシリカ及びアルミナを基材とする耐火物において、該耐火物にアルミニウム合金の作用に対する抵抗性を付与する添加剤としてホウケイ酸亜鉛フリットを使用することを開示している。さらに、Maczuraらは、米国特許第4,246,035号で、高純度モルタルにおいて抵抗性を改善するため、これと同じ添加剤をホウ酸と併用することを開示している。Hinesらは、米国特許第4,348,236号に

Henryは米国特許第3,261,699号において、及びDrouzyは米国特許第4,174,972号において、アルミニウムの製造に使用される炉及び電解槽用のライニング材料としての使用に適する耐火性材料(アルカリ金属フッ化物、アルカリ土類金属フッ化物、フッ化アルミニウム及びその混合物でなる群から選ばれる少なくとも1のフッ化物を含有する添加剤が耐火物に添加されている)を開示している。しかしながら、フッ素化合物は、キャストブル組成物におけるセメント硬化時間を遅くし、ワーカビリティ及びモールドブル組成物のたな寿命に影響を及ぼす。これらの理由のため、フッ化カルシウムは、耐火材混合物に改善された対アルミニウム抵抗性を付与するにあたり直接には添加され得ず、得られる混合物の特性が悪影響を受ける。

Feliceらは、米国特許第4,510,253号において、熔融アルミニウム合金と接触する場面での使用に適するアルミナーシリカセラミックファイバー、耐火性結合剤及び必須成分として結晶性  $9Al_2O_3 - 2B_2O_3$  を含有する対アルミニウム抵抗性付与添

加剤を含有してなる耐火組成物を開示している。さらに、Feliceは、米国特許第4,522,926号において、熔融アルミニウム合金と接触する場面での使用に適する他の耐火組成物として、耐火性骨材、結合剤及び  $9Al_2O_3 - 2B_2O_3$  と共に、ホウ酸アルミニウム(好ましくは鉄-ホウ素合金の製造において副生するアルミニウムホウ素スラグ)を含有してなるものを開示している。

米国特許第4,126,474号において、Talleyらは、各種の耐火物に熔融アルミニウムの作用に対する抵抗性を付与する添加剤として、 $BaSO_4$ を使用することを開示している。この添加剤の使用に係る欠点は、多くのバリウム塩が有毒性であるため、非毒性の  $BaSO_4$  が分解して溶解性バリウム化合物を生成する環境が存在しないように注意することが必要であり、生成された場合には、使用後、耐火物を危険な廃棄物処理法で処理することが必要となることである。

加剤を含有してなる耐火組成物を開示している。さらに、Feliceは、米国特許第4,522,926号において、熔融アルミニウム合金と接触する場面での使用に適する他の耐火組成物として、耐火性骨材、結合剤及び  $9Al_2O_3 - 2B_2O_3$  と共に、ホウ酸アルミニウム(好ましくは鉄-ホウ素合金の製造において副生するアルミニウムホウ素スラグ)を含有してなるものを開示している。

Feliceによって使用される鉄-ホウ素スラグ(米国特許第4,522,926号)は比較的少量の酸化鉄、マグネシア及びカルシア不純物を含有しており、これら不純物は該添加剤を含有する生成物の耐火性を低減させる。さらに、該スラグはホウ素及びフッ素化合物を変動する各種レベルで含有しており、硬化時間を遅くさせ、水の結合(hydraulic bonding)を破壊する。しかしながら、これらの問題点は、合成ホウ酸アルミニウムを5-10%の量で添加することによって軽減されるが、ホウ酸アルミニウムは耐火物の物理特性及び添加された生成物のコストに影響を及ぼす。

本発明によれば、アルミニウムのぬれ及び作用に対する良好な抵抗性を耐火物に付与するに有効な合成融解ホウ酸アルミニウム添加剤、該合成添加剤の製法、及び良好な対アルミニウム抵抗性を付与するに有効な量で添加剤を含有してなる耐火組成物が提供される。

本発明の合成融解ホウ酸アルミニウム添加剤は、フッ化カルシウム及びホウ酸アルミニウム骨材を含有し、融解ホウ酸アルミニウムの不溶構造体内にフッ化カルシウムが分散しているものである。好ましくは、該添加剤は酸化ホウ素10ないし50重量%、酸化アルミニウム10ないし50重量%及びフッ化カルシウム25ないし75重量%でなる。

本発明の合成添加剤は、酸化ホウ素含量10ないし50重量%、酸化アルミニウム含量10ないし50重量%及びフッ化カルシウム含量25ないし75重量%を提供するに十分な相対量でホウ酸、か焼アルミナ及び蛍石を配合することによって生成される。ついで、得られた配合物を、少なくとも800℃の温度において融解ホウ酸アルミニウム骨材を生成

するに十分な時間焼成し、不溶構造体内にフッ化カルシウムを固定させる。か焼アルミナ及びホウ酸を、アルミナ/酸化ホウ素のモル比2/1ないし9/2を提供するに十分な相対量で配合させることができる。別法として、か焼アルミナ及びホウ酸を、アルミナ約60重量%；酸化ホウ素40重量%のアルミナ/酸化ホウ素重量比を提供するに十分な相対量で配合させることもできる。

本発明の耐火組成物は、耐火材粒子を主成分とし、少量(少なくとも耐火組成物を結合させるに十分な量)の耐火性結合剤、及び少なくとも0.5重量%、好ましくは約1.0重量%の本発明による合成融解ホウ酸アルミニウム/フッ化カルシウム骨材を含有してなる。

米国特許第4,510,253号及び同第4,522,928号には、アルミニウム合金と非反応性であると思われる耐火材料が開示されている。この物質(以下「アルミニウムホウ素スラグ」と称する)は、主としてホウ酸アルミニウム( $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ )及びコラングム( $Al_2O_3$ )でなり、フッ化カルシウム( $CaF_2$ )、

ホウ酸カルシウムアルミニウム( $CaAl_2B_2O_6$ )の如き少量の無機物、極微量のアルミン酸カルシウムを含有する。これら特許では、活性相はホウ酸アルミニウムであり、他の相は、熔融アルミニウム合金による作用から耐火物を保護する該スラグの能力に影響を及ぼすことなく、その濃度を変化させることができ、あるいは完全に除外され得るのである。さらに、ホウ酸アルミニウムが結晶性 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ( $Al_2O_3$ と $B_2O_3$ との組合せでなる耐火物)であることが好ましいと思われる。従って、 $B_2O_3$ 含量は $Al_2O_3$ 含量に対応して制限され、少量の $B_2O_3$ は結合して、他の形状のホウ酸アルミニウムとなる。

かかるスラグの代表的な組成(重量%)は次のとおりである。

|           |      |           |     |
|-----------|------|-----------|-----|
| $Al_2O_3$ | 85.5 | $B_2O_3$  | 6.8 |
| $SiO_2$   | 0.9  | $CaO$     | 3.1 |
| $MgO$     | 0.6  | $K_2O$    | 0.4 |
| $Na_2O$   | 1.1  | $Fe_2O_3$ | 0.9 |
| $CaF_2$   | 1.5  |           |     |

本発明では、対アルミニウム抵抗性添加剤としてのフッ化カルシウムの非ぬれ特性が、ホウ酸アルミニウムの非ぬれ性と組合せて有利に利用されるものであり、この場合、フッ化カルシウムに伴う耐火物の特性に対する悪影響が排除される。本発明によれば、フッ化カルシウムは、フッ化カルシウムとホウ酸アルミニウムの合成配合物において、ホウ酸アルミニウムの不溶構造体内に固定される。

本発明では、対アルミニウム抵抗性を付与するため、主な非ぬれ剤として、ホウ酸アルミニウム( $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 及び $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ )と組合せてフッ化カルシウムを使用している。しかしながら、本発明におけるホウ酸アルミニウムの主な目的は、その不溶構造体内にフッ化カルシウムを固定しておくことにあり、キャストブル組成物及びモールドブル組成物に関連する前述の問題点に対して問題ない。好適な具体例によれば、この添加剤は、酸化ホウ素10-50重量%、酸化アルミニウム10-50重量%及びフッ化カルシウム25-75重量%を含

有する。酸化ホウ素及び酸化アルミニウムは、コストを考慮して、ホウ酸及び焼アルミナとして、 $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 及び $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ を生成する割合、好ましくは酸化アルミニウム60%及び酸化ホウ素40%のものを生成する割合で使用される。フッ化カルシウムも、コストを考慮して、蛍石(酸又はセラミック)として添加される。これらの成分を配合し、800℃以上で焼成し、ホウ酸アルミニウム組成物を生成させる。得られた合成骨材は、アルミニウムによるぬれに対する抵抗性を付与するため0.5重量%以上の量で耐火組成物に添加される添加剤として有効であった。好ましくは、該骨材は、組成物の約1重量%を構成するに充分な量で耐火組成物に添加される。

本発明による少量の合成添加剤を配合することにより、現在市販されている各種の耐火混合物(キャストブル又はモールドブル組成物、スラリー化組成物、及びプレホーム焼成組成物)に熔融アルミニウムに対する抵抗性を付与できる。たとえば、本発明によるキャストブル耐火組成物は、現場で

を使用できる。さらに、本発明では、たとえば硫酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、カルシウムアルミネートスルフェート酸含有結合剤の各種耐火性結合剤系、又は他の市販結合剤を使用できる。

の形成及び硬化に通ずる袋詰めキャストブル材料として、又はプレキャストし、硬化させた成形体として販売される。キャストブル組成物では、耐火性骨材を使用して、所望により生成物を経質のもの又は高密度のものとすることが可能である。キャストブル組成物の組成(重量%)は次のとおりである。

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| 耐火性骨材                      | 75-99 |
| 耐火性アルミン酸塩結合剤               | 1-25  |
| 合成ホウ酸アルミニウム/<br>フッ化カルシウム骨材 | >0.5  |

さらに、該固状物組成はスラリー化耐火材料の代表的なものでもあり、かかる組成の固状配合物を、一般に固状物含量50ないし75重量%で水性溶液中に懸濁化させることができる。

本発明では、たとえばクロム鉱石、ボーキサイト、板状アルミナ、シリカ、ジルコニア、スピネル、マグネシアークロム、ムライト及び他のアルミナーケイ酸塩エキスパンデッドクレー及びエキスパンデッドけつ岩の如き広い範囲の耐火性骨材